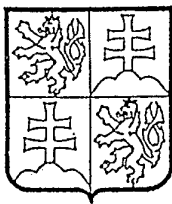


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 700

(21) Číslo přihlášky : 1110-91.N

(22) Přihlášeno : 19 04 91

(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 15 07 92

(47) Uděleno : 20 05 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 07 92

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 07 C 15/46
C 07 C 43/20
C 07 C 43/205

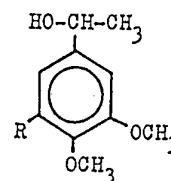
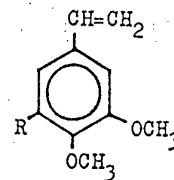
(73) Majitel patentu : CHEMICKÝ ÚSTAV SAV, BRATISLAVA

(72) Původce vynálezu : ZÁMOCKÝ JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Název vynálezu : Spôsob prípravy metoxyderivátov styrénu

(57) Anotace :

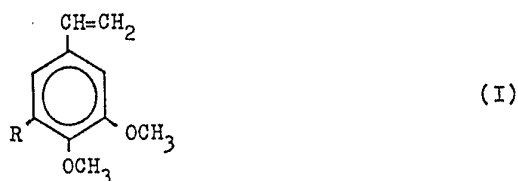
Metoxyderiváty styrénu všeobecného vzorca I, kde $R = H, CH_3O$, sa pripravujú tak, že z metoxyderivátu fenyletylalkoholu všeobecného vzorca II, kde R má už uvedený význam, sa intamolekulovo eliminuje voda za refluxu rozpúšťadla, napríklad xylénu, nonánu, propylbenzénu, dekánu, počas 30 minút až 3 hodín, za prítomnosti bezvodného síranu meďnatého a prípadne s prídavkom inhibítora polymerizácie, napríklad *p*-terc.butylpyrokatechínu.



Vynález sa týka spôsobu prípravy derivátov styrénu, charakterizovaných prítomnosťou dvoch alebo troch metoxylových skupín na benzénovom jadre dehydratáciou príslušných fenyletylalkoholov.

Spôsob prípravy 3,4,5-trimetoxystyrénu, spočívajúci v intramolekulovej eliminácii vody z príslušného derivátu fenyletylalkoholu za prítomnosti čerstvo pretaveného hydrogen-síranu draselného ako kyslého katalyzátora (US patent č. 3 637 662) je nielen nereprodukovateľný, ale aj v literatúre popieraný, s poukázaním na skutočnosť, že za takýchto podmienok dochádza k preferovanému vzniku príslušných diaryléterov (Naturwiss., 44, 1957, W. Kleeberg, G. Suchardt, "Beobachtungen über den Verlauf der Dehydratisierung von Arylmethylcarbinole", str. 584). Dehydratáciou príslušného fenyletylalkoholu bez prítomnosti kyslého katalyzátora pripravil R. L. Frank a kolektív v 18%nom výťažku 3,4-dimetoxystyrén (J. Am. Chem. Soc., 68, 1946, R. L. Frank, C. E. Adams, R. E. Allen, R. Gander, P. V. Smith, "Alkoxy- and Aryloxystyrenes", str. 1365 až 1368).

Podstata spôsobu prípravy trimetoxystyrénov všeobecného vzorca I



kde radikál R = H, CH₃O, pričom tento radikál R je substituovaný v polohe 5, spočíva podľa vynálezu v tom, že na sekundárny trimetoxystyrénol všeobecného vzorca II



kde R má už uvedený význam, sa pôsobí refluxujúcim rozpúšťadlom o teplote varu 140 až 174 °C za prítomnosti bezvodného síranu meďnatého, prípadne s prídavkom inhibítora polymerácie, refluxuje sa 30 minút až 3 hodiny, nerozpustná zložka sa oddelí, roztok zahusť a následne destiluje pri tlaku 100 až 900 Pa. Ako refluxujúce rozpúšťadlo o teplote varu medzi 140 až 174 °C sa použije xylén, nonán, propylbenzén alebo dekán.

Podľa vynálezu sa metoxylový derivát sekundárneho fenyletylalkoholu intramolekulovo dehydratuje, pričom sa reakcia ľahko kontroluje stanovovaním vody v odlučovači. Výťažky sú až 85%né. Ak sa získané styrénové deriváty nepoužijú do 48 hodín ako medziprodukt, musia sa stabilizovať prídavkom inhibítora polymerácie, od ktorého sa dajú pred použitím oddeliť destiláciou pri tlaku 100 až 900 Pa.

Príklady realizovania vynálezu

Príklad 1

Do 250 ml baňky, opatrenej mechanickým miešaním, prikvapkávacím lievikom s predĺženou stonkou a odlučovačom vody so spätným chladičom, vlozenej do laboratorného vyhrievacieho hniezda, sa vleje 100 ml xylénu a pridá 1,6 g bezvodného síranu meďnatého. Refluxuje sa 10 minút pri teplote varu xylénu 140 °C, počas ktorých sa cez odlučovač odstráni voda, ak síran meďnatý obsahuje stopy vody. Potom sa prikvapká 53 g (0,25 mol) 1-(3,4,5-trimetoxifenyl)etylalkoholu v priebehu 30 minút a nahrievaním sa udržiava konštantný reflux počas celej reakčnej doby. Reakcia sa ukončí, keď sa prestane vylučovať voda. Celková doba reakcie včítane s prikvapkávaním obnáša 3 hodiny. Z reakčnej zmesi sa odfiltruje nerozpustná zložka, filtrát zahusť pri tlaku 5 kPa a surový produkt predestiluje pri tlaku 100 Pa. Čistota produktu sa kontroluje metódou tenkovrstvovej chromatografie v rozpúšťadlovom systéme etylacetát s benzénom v objemovom pomere 1 : 3, zviditeľnenie škvrn

jódovými parami. Retenčný faktor R_f je 0,85 pre 3,4,5-trimetoxystyrén, 0,25 pre 1-(3,4,5-trimetoxyfenyl)etylalkohol a 0,60 pre diarylétery. Získa sa 42 g 3,4,5-trimetoxystyrénu (85%ný výťažok) vo forme sirupu s teplotou varu 99 až 101 °C pri tlaku 100 Pa.

Elementárna analýza pre $C_{11}H_{14}O_3$, molekulová hmotnosť 194,23
 vypočítané: 67,96 hmot. % uhlíka, 7,27 hmot. % vodíka,
 zistené: 67,30 hmot. % uhlíka, 7,48 hmot. % vodíka.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije dekán ako rozpúšťadlo s teplotou varu 174 °C a do reakčnej zmesi sa pridá 0,1 hmot. % p-ter.butylpyrokatechínu, vzťahnuté na teoretické množstvo vzniklého 3,4,5-trimetoxystyrénu, ako inhibítora polymerácie. Kvapalný 3,4,5-trimetoxystyrén sa získa v 80%nom výťažku. Reakčná doba sa však skráti na 30 minút.

Príklad 3

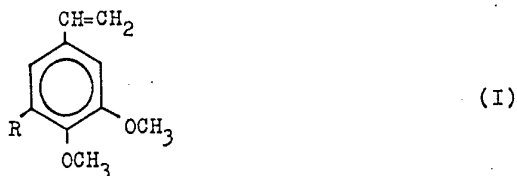
Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije 1-(3,4-dimetoxyfenyl)-etylalkohol v množstve 46 g (0,25 mol). Získa sa 35 g (85%ný výťažok) 3,4-dimetoxystyrénu vo forme kvapaliny s teplotou varu 113 až 115 °C pri tlaku 900 Pa.

Elementárna analýza pre $C_{10}H_{12}O_2$, molekulová hmotnosť 164,2
 vypočítané: 73,15 hmot. % uhlíka, 7,37 hmot. % vodíka,
 zistené: 72,82 hmot. % uhlíka, 7,04 hmot. % vodíka.

Metoxyderiváty styrénu, pripravené spôsobom podľa vynálezu sú dôležité medziprodukty na prípravu styrénoxidov a tiež biologicky aktívnych derivátov mekalkínu a adrenalínu, ktoré majú použitie v biochémií, molekulovej biologii, lekárskech vedách ako napr. modelových látok pri štúdiu prenosu nervového vzruchu adrenergickým systémom.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy metoxyderivátov styrénu všeobecného vzorca I



kde $R = H, CH_3O$, pričom tento radikál R je substituovaný v polohe 5, vyznačujúci sa tým, že na trimetoxystyrylalkohol všeobecného vzorca II



kde R má už uvedený význam, sa pôsobí refluxujúcim rozpúšťadlom o teplote varu 140 až 174 °C za prítomnosti bezvodného síranu meďnatého, prípadne s prídavkom inhibítora polymerácie, refluxuje sa 30 minút až 3 hodiny, nerozpustná zložka sa oddelí, roztok zahusť a následne destiluje pri tlaku 100 až 900 Pa.

2. Spôsob prípravy metoxyderivátov styrénu všeobecného vzorca I podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že refluxujúcim rozpúšťadlom je rozpúšťadlo o teplote varu 140 až 174 °C s výhodou xylén, nonán, propylbenzén alebo dekán.